

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/018495 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>2</sup>: C03C 3/076, 3/095, 3/097, 12/00, 4/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09219
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
17. August 2002 (17.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 41 117.0 22. August 2001 (22.08.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von AU, GB, IE, IL, IN, JP, KE, KP, KR, NZ, SG, TZ, UG, ZA, ZM): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für AU, BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GB, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, IE, IL, IN, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, ML, MN, MR, MW, MZ, NE, NZ, SD, SG, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZA, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG TRADING AS SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für BB, BF, BJ, BZ, CF, CG, CI, CM, GA, GD, GE, GH, GM, GN, GQ, GW, JP, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, MG, MN, MR, MW, MZ, NE, NL, SD, SL, SN, SZ, TD, TG, TT, TZ, UG, VN, ZM, ZW): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim (DE).

- (72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FECHNER, Jörg, Hinrich [DE/DE]; Hindenburgstrasse 43, 55118 Mainz (DE). ZIMMER, José [DE/DE]; Ringgasse 29, 55218 Ingelheim (DE).
- (74) Anwalt: DR. WEITZEL & PARTNER, Friedenstrasse 10, 89522 Heidenheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DI, DK, DM, DZ, EC, EL, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BH, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist. Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: WATER-INSOLUBLE, ANTIMICROBIAL SILICATE GLASS AND USE THEREOF

A1

(54) Bezeichnung: WASSERUNLÖSLICHES, ANTIMIKROBIELLES SILICATGLAS UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an antimicrobial silicate glass with the following weight composition in wt. % based on oxides: SiO<sub>2</sub> 20 to 70, Na<sub>2</sub>O 5 to 30, K<sub>2</sub>O 0 to 5, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 to 15, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 to 10, CaO 4 to 30, AgO 0 to 2, ZnO 0 to 8, CuO 0 to 5, MgO 0 to 8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 to 7, CeO<sub>2</sub> 0 to 5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 to 2 whereby the sum of the components AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> is > 10 ppm, preferably ≥ 100 ppm and < 8 wt. %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antimikrobielles Silicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis: SiO<sub>2</sub> 20 bis 70, Na<sub>2</sub>O 5 bis 30, K<sub>2</sub>O 0 bis 5, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 bis 15, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 bis 10, CaO 4 bis 30, AgO 0 bis 2, ZnO 0 bis 8, CuO 0 bis 5, MgO 0 bis 8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 bis 7, CeO<sub>2</sub> 0 bis 5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 bis 2 wobei die Summe der Komponenten AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> > 10 ppm, bevorzugt ≥ 100 ppm und < 8 gew.-% ist.

WO 03/018495 A1

## Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein wasserunlösliches antimikrobielles Silicatglas sowie ein Glaspulver umfassend ein derartiges Silicatglas.

In den vorliegenden Anmeldung wird unter dem Begriff wasserunlöslich verstanden, dass ein Grundglas einer Glaszusammensetzung sich nicht in Wasser auflöst, sondern nur die Oberfläche reaktiv mit dem umgebenden Wasser Ionen austauscht. Wasserlösliche antimikrobiell wirkende Silicatgläser sind aus einer Vielzahl von Schriften bekanntgeworden.

So werden in der US 5,290,544 wasserlösliche Gläser für die Anwendungen in kosmetischen Produkten mit sehr geringen  $\text{SiO}_2$  und sehr hohen  $\text{B}_2\text{O}_3$  bzw. hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalten beschrieben. Die Gläser weisen Silberkonzentrationen größer 0,5 Gew.-% auf. Diese Gläser besitzen eine extrem niedrige hydrolytische Beständigkeit und neigen dazu, sich in Wasser komplett aufzulösen. Die hierbei freiwerdenden Ag- und/oder Cu-Ionen wirken antibakteriell. Auch in der JP-A-92178433 wird ein wasserlösliches Glaspulver mit  $\text{SiO}_2 < 37$  Gew.% als Polymerzusatz mit hohen Silberkonzentrationen > 1 Gew.% beschrieben.

In der US 6,143,318 werden silberhaltige Phosphatgläser beschrieben, die als antimikrobielles Material für die Wundinfektionsbehandlung mit Kombinationen aus Cu, Ag und Zn verwendet werden. Hierbei handelt es sich ebenfalls um wasserlösliche Gläser, die niedrige  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen und sehr hohe  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte aufweisen.

Ein weiteres wasserlösliches Glas, das sich vollständig in Wasser auflöst ist beispielsweise ein Glas wie in der JP-A-08245240 beschrieben. Das Glas gemäß der JP-A-08245240 weist einen hohen Phosphorgehalt auf.

Diese Gläser sind aufgrund ihrer niedrigen hydrolytischen Beständigkeit nur sehr beschränkt für eine Mahlung in wässrigen Medien geeignet.

Silicatgläser ohne antibakterielle Wirkung werden beispielsweise in der DE 2346778 C2 beschrieben. Die DE 2346778 C2 zeigt ein Grundglas ohne AgO und CuO als Emailglas. In der DE 2239307 wird ein Ionenaustauschglas beschrieben, das kein AgO, ZnO, CuO und CeO<sub>2</sub> enthält. Des weiteren zeigt die GB 1294337 eine ionenaustauschbare Glaskeramik, die ebenfalls kein AgO, ZnO, CuO und CeO<sub>2</sub> enthält.

Antimikrobielle silberhaltige Borosilikatgläser bzw. Borophosphatgläser werden in den Schriften JP 10218637, JP 08245240, JP 07291654, JP 03146436, JP 2000264674, JP 2000203876 beschrieben. Diese Gläser weisen größtenteils eine gute hydrolytische Beständigkeit auf und können daher in wäßrigen Medien gemahlen werden.

Zeolithe, die Silber enthalten, das durch Ionenaustausch eingebracht wird, finden ebenfalls als antibakterielles Mittel Verwendung. Dies wird beispielsweise in der US 6,245,732 und WO 0038552 beschrieben.

Schwermetallfreie Gläser, bei denen eine antimikrobielle Wirkung nachgewiesen werden kann, sind in der DE 19932238 und der DE 19932239 beschrieben.

Glaspulver mit einer bioaktiven Wirkung sind aus der WO 97/27148 bekannt. Allerdings dürfen in den aus der WO 97/27148 bekannten Gläsern keine Schwermetalle enthalten sein.

Nachteil der im Stand der Technik beschriebenen Gläser ist, daß viele der Substanzen unerwünschte Nebenwirkungen aufweisen und gesundheitlich nicht unbedenklich sind. Sie können allergieauslösend, hautreizend oder in anderer Form belastend für den menschlichen Körper oder die Umwelt sein.

Ein weiterer Nachteil ist, daß die aus dem Stand der Technik bekannten Gläser nur bedingt großtechnisch herstellbar sind.

Desweiteren setzen die aus dem Stand der Technik bekannten Gläser die Ionen sehr schnell frei. Eine kontrollierte Ionenabgabe ist in keiner aus dem Stand der Technik bekannten Schriften beschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist es, Gläser bzw. Glaskeramiken bzw. Glaspulver anzugeben, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden. Insbesondere sollen die Gläser im Sinne dieser Anmeldung wasserunlöslich sein und eine antimikrobielle Wirkung aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch ein Glas bzw. eine Glaskeramik gemäß einem der Ansprüche 1, 3, 5, 8 oder 9 gelöst.

Das erfindungsgemäße Silicatglas kann im großtechnischen Maßstab mit Standardverfahren hergestellt werden.

Die Gläser und Glaskeramiken gemäß der Erfindung können in Pulverform Produkten zugesetzt werden. Daher sind die Gläser vorteilhafterweise für Mahlungen in unterschiedlichen Mahlmedien, zum Beispiel Wasser, geeignet, d. h. das Glas weist eine hinreichende Wasserunlöslichkeit auf.

Das erfindungsgemäße Silicatglas bzw. die Silicatglaskeramik zeigt gegenüber Bakterien, Pilzen sowie Viren eine biozide bzw. eine biostatische Wirkung; ist im Kontakt mit dem Menschen hautverträglich, toxikologisch unbedenklich und insbesondere auch zum Verzehr geeignet.

Aufgrund der Anforderungen an die toxikologische Unbedenklichkeit des Silicatglases sowie deren Eignung zum Verzehr ist das erfindungsgemäße Glas bzw. die Glaskeramik besonders rein. Die Belastung durch Schwermetalle ist gering. So beträgt die Maximalkonzentration im Bereich kosmetischer Produkte vorzugsweise für Pb < 20 ppm, Cd < 5 ppm, As < 5 ppm, Sb < 10 ppm, Hg < 1 ppm, Ni < 10 ppm.

Mit den antimikrobiellen Substanzen kann eine Konservierung der Produkte selbst erzielt oder eine antimikrobielle Wirkung nach außen erreicht werden.

Anwendungsbereiche hierfür sind zum Beispiel kosmetische Produkte, Deoprodukte, Lebensmittel, Farben, Lacke, Putze, Papierhygieneprodukte, Medizinprodukte und Reiniger.

Im kosmetischen Bereich spielen Hautirritationen eine wesentliche Rolle. Daher ist es vorteilhaft, wenn der antimikrobielle Glaszusatz besonders hautfreundlich ist.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Glases bzw. der Glaskeramik ist, daß das Glas bzw. die Glaskeramik aufgrund des Schmelz- und Heißformgebungsverhaltens geeignet ist, um in entsprechenden großtechnischen Anlagen hergestellt werden zu können.

Neben der Herstellung über ein Schmelzverfahren sind auch alternative Herstellungsverfahren über die Sol-Gel- oder Reaktionssinter-Route denkbar.

Überraschenderweise ergibt sich bei der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung eine extrem starke antimikrobielle Wirkung des Glases aus einem synergistischen Effekt zwischen der antimikrobiellen Wirkung der Schwermetallionen Ag, Cu, Zn, Ce und der Wirkung durch den Ionenaustausch des Glases. Durch Reaktionen an der Oberfläche des Glases werden Alkalien des Glases durch H<sup>+</sup>-Ionen des wäßrigen Mediums ausgetauscht. Die antimikrobielle Wirkung des Ionenaustausches beruht unter anderem auf einer Erhöhung des pH-Wertes und dem osmotischen Effekt auf Mikroorganismen.

Ionenaustauschbare Gläser gemäß der Erfindung wirken in wäßrigen Medien antimikrobiell durch pH-Wert-Erhöhung durch Ionenaustausch zwischen Na bzw. Ca und den H<sup>+</sup>-Ionen der wäßrigen Lösung sowie durch ionenbedingte Beeinträchtigung des Zellwachstums (osmotischer Druck, Störung von Stoffwechselvorgängen der Zellen). Je nach Partikelgröße, Konzentration und der Zusammensetzung des Pulvers werden pH-Werte von bis zu 13 erreicht.

Das Glas enthält  $\text{SiO}_2$  als Netzwerkbildner, bevorzugt zwischen 35 bis 70 Gew.-%. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die hydrolytische Beständigkeit stark ab, so daß das Mahlen in wäßrigen Medien nicht mehr ohne signifikante Auflösung des Glases gewährleistet ist. Bei höheren Werten kann die Kristallisationsstabilität abnehmen und die Verarbeitungs-temperatur wird deutlich erhöht, so daß sich die Schmelz- und Heißformgebungseigenschaften verschlechtern.

$\text{Na}_2\text{O}$  wird als Flußmittel beim Schmelzen des Glases eingesetzt. Bei Konzentrationen kleiner 5 % wird das Schmelzverhalten negativ beeinflußt. Außerdem wirkt der notwendige Mechanismus des Ionenaustausches nicht mehr hinreichend, um eine antibakterielle Wirkung zu erzielen. Bei höheren  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentrationen als 30 Gew.-% ist eine Verschlechterung der chemischen Resistenz bzw. hydrolytischen Beständigkeit, insbesondere in Verbindung einer Abnahme des  $\text{SiO}_2$ -Anteils, zu beobachten.

$\text{P}_2\text{O}_5$  ist ein Netzwerkbildner und kann die Kristallisationsstabilität erhöhen. Die Konzentrationen sollten nicht oberhalb von 15 Gew.-% liegen, da ansonsten die chemische Beständigkeit des Silicatglases zu stark abnimmt.  $\text{P}_2\text{O}_5$  verbessert die Oberflächenreakтивität der Gläser.

$\text{CaO}$  verbessert die chemische Beständigkeit, insbesondere im leicht alkalischen Bereich und ist daher notwendig, um eine Auflösung des Glases in wäßrigen Medien zu verhindern.

$\text{K}_2\text{O}$ -Zugaben begünstigen die Austauschbarkeit des Natriums bzw. Kalium kann selber gegen  $\text{H}^+$ -Ionen ausgetauscht werden.

Die Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kann zur Erhöhung der chemischen Beständigkeit der Kristallisationsstabilität bis zu maximal 8 Gew.-% hinzugegeben werden.

$\text{ZnO}$  ist eine wesentliche Komponente für die Heißformgebungseigenschaften des Glases. Es verbessert die Kristallisationsstabilität und erhöht die

Oberflächenspannung. Außerdem kann es den antimikrobiellen Effekt unterstützen. Bei geringen SiO<sub>2</sub>-Gehalten erhöht es die Kristallisations-stabilität. Zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung können bis zu 8 Gew.-% ZnO enthalten sein. Eine bevorzugte Ausführung enthält < 4 Gew.-% ZnO oder < 2 Gew.-%. Ausführungen mit < 1 Gew.-% oder 0,5 Gew.-% bzw. < 0,1 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> sind antimikrobiell wirkende Zusätze, die synergistisch die intrinsische antimikrobielle Wirkung des Grundglases verstärken, so daß verhältnismäßig geringe Konzentrationen zugesetzt werden müssen.

Um die gewünschte antimikrobielle Wirkung zu erzielen, enthält das Glas vorzugsweise < 2 Gew.-% oder 1 Gew.-% AgO, CuO, CeO<sub>2</sub>. Eine bevorzugte Ausführung enthält < 0,5 Gew.-% oder 0,2 Gew.-% AgO, CuO, CeO<sub>2</sub>. Eine besonders bevorzugte Ausführung enthält Gehalte von < 0,1 oder 0,01 AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> wobei die untere wirksame Menge 0,001 Gew.-% AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> beträgt.

Die Summe der Gehalte von AgO, ZnO, CuO und CeO<sub>2</sub> liegt < 8 Gew.% oder 5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführung beträgt die Menge < 2 Gew.-% oder 1 Gew.-%. Eine bevorzugte Ausführung enthält Mengen von < 0,5 oder 2 Gew.-%. Eine besonders bevorzugte Ausführung enthält Gehalte von < 0,1, 0,05 oder 0,01 Gew.-%, wobei als untere wirksame Menge vorzugsweise 0,001 Gew.-% verwendet wird.

Die Summe der Gehalte von AgO, CuO, ZnO und CeO<sub>2</sub> in Gläsern, die mehr als eine dieser Komponenten enthalten, liegt aufgrund synergistischer Effekte jeweils unterhalb den zugesetzten Mengen in Gläsern, die jeweils nur eine dieser Oxidkomponenten enthalten.

Das erfindungsgemäße Glas ruft keine hautirritierenden Wirkungen hervor. Teilweise sind hingegen sogar entzündungshemmende Wirkungen zu beobachten.

Durch eine Kombination der pH-Wirkung und der Ag-Abgabe kann eine erheblichen Steigerung der antimikrobiellen Wirkung erzielt werden, die über die Summe der Einzelwirkungen deutlich hinausgeht. Die in das Produkt freigesetzte Konzentration von Ag-Ionen kann hierbei deutlich unter 1 ppm liegen.

Die Einbringung des Ag kann hierbei entweder bereits bei der Schmelze durch entsprechende Silbersalze erfolgen oder aber durch Ionenaustausch des Glases nach der Schmelze.

Zur Erzielung von Farbwirkungen können den Gläsern einzelne oder auch mehrere fargebende Komponenten wie z.B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer Gesamtkonzentration kleiner 4 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 1 Gew.-% zugesetzt werden.

Die innerhalb des beanspruchten Zusammensetzungsbereiches liegenden Gläser erfüllen alle Anforderungen bezüglich eines Einsatzes in den Bereichen Papierhygiene, Kosmetik, Farben, Lacken, Putzen, Medizin-produkten, kosmetischen Anwendungen, Nahrungsmittelzusatz sowie Verwendung in Deoproducten.

Das Glas kann als Glaspulver eingesetzt werden, wobei durch einen Mahlprozeß Partikelgrößen < 100 µm erhalten werden. Als zweckmäßig haben sich Partikelgrößen < 50 µm bzw. < 20 µm erwiesen. Besonders geeignet sind Partikelgrößen < 10 µm sowie kleiner 5 µm. Als ganz besonders geeignet haben sich Partikelgrößen < 1 µm herausgestellt.

Der Mahlprozeß kann sowohl trocken als auch mit wäßrigen und nicht-wäßrigen Mahlmedien durchgeführt werden.

Wesentliche Eigenschaft, auch des Glaspulvers, ist die überraschen-derweise nachgewiesene Hautverträglichkeit, die auch bei hohen Konzentrationen mit hohen pH-Werten gegeben ist.

Das Glas kann in jeder geeigneten Form einschließlich der genannten Pulverform eingesetzt werden. Mischungen unterschiedlicher Glaspulver aus dem Zusammensetzungsbereich mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sind ebenfalls möglich. Die Mischung mit anderen Glaspulvern ist ebenfalls möglich, um bestimmte Effekte zu kombinieren.

Komponenten wie Fluor können je nach Anwendungsgebiet dem Glas bis zu Konzentrationen von in Summe 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Die Gesamt-Metallionenabgabe der Gläser zur Erzielung hinreichender biozider bzw. konservierender Wirkungen in einem Produkt kann aufgrund des synergistischen Effektes < 50 ppm, 10 ppm sein, eine bevorzugte Ausführung ergibt < 1 ppm, insbesondere < 100 ppb, für pH-Werte zwischen 9 bis 13 pH.

Das in dieser Erfindung beschriebene Glas ist nicht wasserlöslich, sondern wirkt in erster Linie durch Ionenaustausch bzw. Ionenabgabe, was mit einer Oberflächenreaktion, pH-Erhöhung und Metallionen-Freisetzung verbunden ist. Durch die synergistische antimikrobielle Wirkung des Glases selbst sowie die antimikrobielle Wirkung der Metallionen sind die benötigten Mengen an Metallionen geringer, um eine entsprechende Wirkung zu erzielen.

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

### **Ausführungsbeispiele**

Aus den Rohstoffen wurde das Glas in einem Platiniegel bei 1600°C erschmolzen und zu Halbzeug oder Ribbons verarbeitet. Die Ribbons wurden in einer Trommelmühle auf Korngrößen von bis zu 4 µm gemahlen. Korngrößen unter 4 µm wurden mit Attritormahlungen in wäßrigem oder nicht wäßrigem Medium erreicht.

Tabelle 1:

Zusammensetzungen von erfindungsgemäßen Gläsern.

	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	42,8	42,9	43	43	36	53,6	58,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	7	7	7	6	6	6
CaO	25	25	25	25	29,5	20,2	17,8
Na <sub>2</sub> O	25	25	25	25	29,5	20,2	17,8
AgO	0	0,1	0,01	0,001	0,01	0,1	0,01
ZnO	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0
CeO <sub>2</sub>	0,2	0	0	0	0	0	0

	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	58,4	58,4	45	45	43	35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	6	6	5,5	6	6
CaO	17,8	17,8	24,5	23,5	25	29
Na <sub>2</sub> O	17,8	17,8	23,9	24,5	25	29
AgO	0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	1,0
ZnO	5	0	0	0	0	0
CuO	0	2	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0,5	0	0	0
MgO	0	0	0	1	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0,5	0	0
CeO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0

Besonders bevorzugt sind somit Zusammensetzungen erfundungsgemäßer Gläser, die 32 bis 48 Gew-% SiO<sub>2</sub>; 5 bis 7 Gew-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 23 bis 32 Gew-% CaO; 23 bis 32 Gew-% Na<sub>2</sub>O; 0,01 bis 2 Gew-% Ag umfassen. Derartige Glaszusammensetzungen haben den Vorteil deutlich erhöhter Reaktivität. Des Weiteren weisen sie eine hohe Wasserunlöslichkeit auf. Durch den in das SiO<sub>2</sub>-Netzwerk eingebauten Phosphor wird das Netzwerk so modifiziert, dass sehr leicht Ag freigegeben wird. Ca dient als Stabilisator und vermindert die Löslichkeit des Glases. In den bevorzugten Ausführungsbeispielen ist das Verhältnis von Ca zu Phosphorgehalt so gewählt, dass man eine kontrollierte und langsame Ionenabgabe bei hoher Beständigkeit des Glas erreicht. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis Ca/P 17/6, bevorzugt 25/6, besonders bevorzugt 30/6. Liegt das Verhältnis des Ca/P- Gehaltes somit im Bereich 2,0 – 6,0, bevorzugt im Bereich 2,5 – 5,5, so werden eine kontrollierte und langsame Ionenabgabe bei hoher Beständigkeit des Glases erreicht.

Für Ausführungsbeispiel 2 ergab sich folgende antimikrobielle Wirkung einer 0,1 Gew.-% wäßrigen Suspension eines Pulvers aus einem Glas nach Europ. Pharmakopoe (3. Auflage) gemäß Tabelle 2.

Tabelle 2:

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
2 Tage	0	0	0	0	36000
7 Tage	0	0	0	0	100
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

Das Pulver selbst, umfassend ein Glas gemäß Ausführungsbeispiel 2 in nicht suspendierter Form, weist folgende antimikrobielle Wirkung nach Europ. Pharamkopoe (3. Auflage) gemäß Tabelle 3 auf.

Tabelle 3:

	E.coli	P. aeruginosa	S. aureus	C. albicans	A. niger
2 Tage	0	0	0	0	0
7 Tage	0	0	0	0	0
14 Tage	0	0	0	0	0
21 Tage	0	0	0	0	0
28 Tage	0	0	0	0	0

Die Silberkonzentration in wässriger Suspension für ein Pulver, umfassend ein Glas gemäß Ausführungsbeispiel 2, zeigt Tabelle 4 nach verschiedenen Zeiten:

Tabelle 4:

	0,1 % Suspension	1 % Suspension	10 % Suspension
Ag-Gehalt nach 2 h	0,0127 mg/l	< 1 ppm	< 1 ppm
Ag-Gehalt nach 24 h	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm

Im Vergleich hierzu zeigt Tabelle 5 die Silberkonzentration in wässriger Suspension eines Pulvers, umfassend ein Glas gemäß Ausführungsbeispiel 3, nach verschiedenen Zeiten.

Tabelle 5:

	0,1 % Suspension	1 % Suspension	10 % Suspension
Ag-Gehalt nach 2 h	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
Ag-Gehalt nach 24 h	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm

Wie aus den Tabellen 1 bis 5 hervorgeht, besitzen die erfindungsgemäßen Gläser eine antimikrobielle und konservierende sowie stark antimikrobielle Wirkung bei nur geringer Schwermetall-Freisetzung und eine geringe Toxizität.

Damit sind die Gläser hervorragend geeignet als antimikrobieller Zusatz für unterschiedlichste Anwendungen.

**Patentansprüche**

1. Wasserunlösliches antimikrobielles Silicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

$\text{SiO}_2$  20 bis 70

$\text{Na}_2\text{O}$  5 bis 30

$\text{K}_2\text{O}$  0 bis 5

$\text{P}_2\text{O}_5$  1 bis 15

$\text{B}_2\text{O}_3$  0 bis 10

$\text{CaO}$  4 bis 30

$\text{AgO}$  0 bis 2

$\text{ZnO}$  0 bis 8

$\text{CuO}$  0 bis 5

$\text{MgO}$  0 bis 8

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0 bis 7

$\text{CeO}_2$  0 bis 5

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  0 bis 2

wobei die Summe der Komponenten  $\text{AgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CeO}_2 > 10 \text{ ppm}$ , bevorzugt  $\geq 100 \text{ ppm}$  und  $< 8 \text{ Gew.-\%}$  ist.

2. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas  $\text{ZnO}$  im Bereich 5 bis 8 Gew-% auf Oxidbasis enthält

3. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

$\text{SiO}_2$  38 bis 65

$\text{Na}_2\text{O}$  10 bis 30

$\text{P}_2\text{O}_5$  4 bis 15

$\text{B}_2\text{O}_3$  0 bis 3

$\text{CaO}$  10 bis 30

AgO 0 bis 2

ZnO 0 bis 8

CuO 0 bis 2

MgO 0 bis 8

CeO<sub>2</sub> 0 bis 2

wobei die Summe der Komponenten AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> > 10 ppm,  
bevorzugt ≥ 100 ppm und < 5 Gew.-% ist.

4. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas ZnO im Bereich 5 bis 8 Gew-% auf Oxidbasis enthält.
5. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

SiO<sub>2</sub> 38 bis 65  
Na<sub>2</sub>O 10 bis 30  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 bis 15  
CaO 10 bis 30  
AgO 0,001 bis 2  
ZnO 0 bis 8  
CuO 0 bis 2  
CeO<sub>2</sub> 0 bis 2

wobei die Summe der Komponenten AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> > 10 ppm, bevorzugt ≥ 100 ppm und < 3 Gew.-% ist.
6. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas AgO im Bereich 0,001 bis 1 Gew-% enthält.
7. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas nach einem der

Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas ZnO im Bereich 5 bis 8 Gew-% auf Oxidbasis enthält.

8. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

SiO<sub>2</sub> 35 bis 40

Na<sub>2</sub>O 10 bis 30

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 bis 15

CaO 10 bis 30

AgO 0 bis 2

ZnO 0 bis 8

CuO 0 bis 2

CeO<sub>2</sub> 0 bis 2

wobei die Summe der Komponenten AgO, CuO, CeO<sub>2</sub> > 10 ppm, bevorzugt ≥100 ppm und < 5 Gew.-% ist.

9. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas ZnO im Bereich 5 bis 8 Gew-% auf Oxidbasis enthält.

10. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas mit nachfolgender Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis:

SiO<sub>2</sub> 35 bis 40

Na<sub>2</sub>O 10 bis 30

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4 bis 15

CaO 10 bis 30

AgO 0,001 bis 2

ZnO 0 bis 4

CuO 0 bis 2

CeO<sub>2</sub> 0 bis 2

11. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas nach Anspruch 10,

- dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas AgO im Bereich 0,001 bis 1 Gew-% enthält.
12. Wasserunlösliches, antimikrobielles Silicatglas nach Anspruch 10 oder 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass das antimikrobielle Silicatglas ZnO im Bereich 5 bis 8 Gew-% auf Oxidbasis enthält.
13. Glaspulver umfassend ein antimikrobielles Silicatglas gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Partikel des Glaspulvers < 100 µm, < 50 µm, < 20 µm, vorzugsweise < 5 µm, besonders bevorzugt < 2 µm ist.
14. Glaspulver nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Partikel mit einer Größe < 5 µm durch Attritor-Mahlung des Glases in Wasser erhalten werden können.
15. Verwendung eines Glaspulvers gemäß einem der Ansprüche 13 bis 14 zur Erzielung einer antimikrobiellen Wirkung.
16. Verwendung eines Glaspulvers gemäß einem der Ansprüche 13 bis 14 zur Erzielung einer antimikrobiellen und entzündungshemmenden Wirkung
17. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in der Wundversorgung.
18. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Kosmetikprodukten zur Konservierung.
19. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Kosmetikprodukten zur Konservierung und zusätzlich zur Verhinderung von Körpergeruch.

20. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Kosmetikprodukten zur Konservierung und zusätzlich verbunden mit einer entzündungshemmenden Wirkung.
21. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Deoprodukten zur Konservierung.
22. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Deoprodukten zur Konservierung und zusätzlich zur Verhinderung von Körpergeruch.
23. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Deoprodukten zur Konservierung und zusätzlich verbunden mit einer entzündungshemmenden Wirkung.
24. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Farben, Lacken und Putzen zur Konservierung.
25. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Farben, Lacken und Putzen zur Konservierung, verbunden mit einer Film-Konservierung.
26. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Produkten der Papierhygiene zur Vermeidung von Geruchsbildung.
27. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Produkten der Papierhygiene zur Vermeidung von Entzündungen der Haut.

28. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Nahrungsmitteln zur Konservierung.
29. Verwendung eines antimikrobiellen Silicatglases oder eines Glaspulvers nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Nahrungsmitteln zur Konservierung und Desinfektion.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/09219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C03C3/076 C03C3/095 C03C3/097 C03C12/00 C03C4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 76486 A (COLEMAN NICHOLA J ; HENCH LARRY L (GB); BELLANTONE MARIA (GB); USBI) 21 December 2000 (2000-12-21) claims ----	1,3,5,6, 8,10,11, 13-29
X	JP 07 025635 A (NIPPON GLASS FIBER CO LTD; OTHERS: 01) 27 January 1995 (1995-01-27) paragraph '0012! - paragraph '0014! ----	1-29
X	EP 0 425 927 A (BAYER AG) 8 May 1991 (1991-05-08) claim 1 ----	1-5
A	EP 0 921 105 A (ESMALTES S A) 9 June 1999 (1999-06-09) claim 1 ----	1,2 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family/members not listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document not published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December 2002

Date of mailing of the international search report

08/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlan 2  
NL-2200 AH Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/09219

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 231187 A (TOTO LTD), 2 September 1998 (1998-09-02) abstract -----	1-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 228173 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 24 August 1999 (1999-08-24) abstract -----	1-29
A	WO 96 21628 A (BRINK MARIA ;KARLSSON KAJ (FI); YLI-URPO ANTTI (FI)) 18 July 1996 (1996-07-18) claims -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09219

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0076486	A	21-12-2000	AU 5485200 A EP 1196150 A1 WO 0076486 A1 US 6482444 B1		02-01-2001 17-04-2002 21-12-2000 19-11-2002
JP 07025635	A	27-01-1995	NONE		
EP 0425927	A	08-05-1991	DE 3936284 A1 DE 59009924 D1 EP 0425927 A1 ES 2081893 T3		02-05-1991 11-01-1996 08-05-1991 16-03-1996
EP 0921105	A	09-06-1999	ES 2142249 A1 AT 203981 T DE 69801305 D1 DE 69801305 T2 DK 921105 T3 EP 0921105 A1 PL 330034 A1 PT 921105 T		01-04-2000 15-08-2001 13-09-2001 08-05-2002 05-11-2001 09-06-1999 07-06-1999 30-01-2002
JP 10231187	A	02-09-1998	NONE		
JP 11228173	A	24-08-1999	NONE		
WO 9621628	A	18-07-1996	FI 950147 A AT 205815 T AU 687658 B2 AU 4348596 A CA 2210070 A1 CZ 9702101 A3 DE 69615337 D1 DE 69615337 T2 EP 0802890 A1 ES 2164230 T3 WO 9621628 A1 HU 9801232 A2 JP 10512227 T PL 321182 A1 US 6054400 A		14-07-1996 15-10-2001 26-02-1998 31-07-1996 18-07-1996 17-12-1997 25-10-2001 04-07-2002 29-10-1997 16-02-2002 18-07-1996 28-08-1998 24-11-1998 24-11-1997 25-04-2000

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/09219

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C/076 C03C/095 C03C/097 C03C12/00 C03C4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C03C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 76486 A (COLEMAN NICHOLA J ; HENCH LARRY L (GB); BELLANTONE MARIA (GB); USBI) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Ansprüche	1,3,5,6, 8,10,11, 13-29
X	JP 07 025635 A (NIPPON GLASS FIBER CO LTD; OTHERS: 01) 27. Januar 1995 (1995-01-27) Absatz '0012! - Absatz '0014!	1-29
X	EP 0 425 927 A (BAYER AG) 8. Mai 1991 (1991-05-08) Anspruch 1	1-5
A	EP 0 921 105 A (ESMALTES S A) 9. Juni 1999 (1999-06-09) Anspruch 1	1,2
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\*Erschienene Kategorien von angezeigten Veröffentlichungen :

\*A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*B Alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen

\*L Veröffentlichung, die gestaltet ist, einen Praktizierungsversuch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beigelegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angezeigten ist (wie aus einer anderen Quelle)

\*O Veröffentlichung, die sich auf eine militärische Offenkundigkeit,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezählt

\*P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum derartige Praktizierungen veröffentlicht worden ist und mit der Anzeige nicht konkurrenzfähig zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein durch diese Veröffentlichung nicht als neu oder auf technischer Tückigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderrischer Tückigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann unmittelbar ist

\*' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenderdatum des Internationalen Recherchenberichts

27. Dezember 2002

08/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäische Patentbehörde, P.O. 5818 Patentamt 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3076

Bevollmächtigter Bediensteter

Reedijk, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09219

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31. Dezember 1998 (1998-12-31) & JP 10 231187 A (TOTO LTD), 2. September 1998 (1998-09-02) Zusammenfassung -----	1-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 228173 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD), 24. August 1999 (1999-08-24) Zusammenfassung -----	1-29
A	WO 96 21628 A (BRINK MARIA ;KARLSSON KAJ (FI); YLI-URPO ANTTI (FI)) 18. Juli 1996 (1996-07-18) Ansprüche -----	1-10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09219

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0076486	A	21-12-2000	AU 5485200 A EP 1196150 A1 WO 0076486 A1 US 6482444 B1	02-01-2001 17-04-2002 21-12-2000 19-11-2002
JP 07025635	A	27-01-1995	KEINE	
EP 0425927	A	08-05-1991	DE 3936284 A1 DE 5900924 D1 EP 0425927 A1 ES 2081893 T3	02-05-1991 11-01-1996 08-05-1991 16-03-1996
EP 0921105	A	09-06-1999	ES 2142249 A1 AT 203981 T DE 69801305 D1 DE 69801305 T2 DK 921105 T3 EP 0921105 A1 PL 330034 A1 PT 921105 T	01-04-2000 15-08-2001 13-09-2001 08-05-2002 05-11-2001 09-06-1999 07-06-1999 30-01-2002
JP 10231187	A	02-09-1998	KEINE	
JP 11228173	A	24-08-1999	KEINE	
WO 9621628	A	18-07-1996	F1 950147 A AT 205815 T AU 687658 B2 AU 4348596 A CA 2210070 A1 CZ 9702101 A3 DE 69615337 D1 DE 69615337 T2 EP 0802890 A1 ES 2164230 T3 WO 9621628 A1 HU 9801232 A2 JP 10512227 T PL 321182 A1 US 6054400 A	14-07-1996 15-10-2001 26-02-1998 31-07-1996 18-07-1996 17-12-1997 25-10-2001 04-07-2002 29-10-1997 16-02-2002 18-07-1996 28-08-1998 24-11-1998 24-11-1997 25-04-2000